

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003252

International filing date: 22 February 2005 (22.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-054370
Filing date: 27 February 2004 (27.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

15. 3. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 2 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 5 4 3 7 0
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 5 4 3 7 0

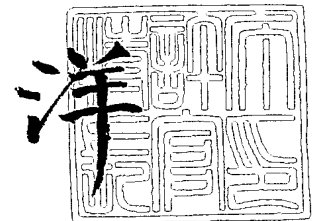
出 願 人
Applicant(s):

横浜ゴム株式会社
日本ゼオン株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P2002196
【提出日】 平成16年 2月27日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08L 9/06
B60C 1/00

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 網野 直也

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 - 2 - 1 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内
【氏名】 中村 昌生

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 - 2 - 1 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内
【氏名】 遠藤 孝一

【特許出願人】
【識別番号】 000006714
【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【特許出願人】
【識別番号】 000229117
【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】
【識別番号】 100105706
【弁理士】
【氏名又は名称】 竹内 浩二

【選任した代理人】
【識別番号】 100082898
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 209382
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9801418
【包括委任状番号】 0318018

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

天然ゴム 30～85 重量部、芳香族ビニルジエン共重合体ゴム 0～65 重量部、トルエン膨潤指数が 16～70 である共役ジエン系ゴムゲル 40～5 重量部およびカーボンブラック 60～120 重量部を配合してなるゴム組成物からなる、ビード部からタイヤサイドウォールに沿って延びる高硬度補強層を備えた空気入りタイヤ。

【請求項 2】

前記高硬度補強層の高さが 30～120 mm である、請求項 1 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 3】

前記共役ジエン系ゴムゲルが、共役ジエン単量体単位 75～99 重量%および芳香族ビニル単量体単位 25～1 重量%からなる、請求項 1 または 2 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 4】

前記共役ジエン系ゴムゲルが、共役ジエン単量体単位 75～98.95 重量%、芳香族ビニル単量体単位 25～1 重量%、多官能性単量体単位 0.05～1.5 重量%および他のエチレン性不飽和単量体単位 0～20 重量%からなる、請求項 1 または 2 に記載の空気入りタイヤ。

【書類名】明細書

【発明の名称】空気入りタイヤ

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、空気入りタイヤに関し、更に詳細には、空気入りタイヤに備えられるビード部からタイヤサイドウォールに沿って延びる高硬度補強層の屈曲疲労性を維持しながら製造時における押出流動性および押出寸法安定性の改良に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

タイヤの剛性を高めるために、通常、サイドウォールの内側にビード部からタイヤサイドウォールに沿って延びる高硬度補強ゴム（ビードフィラー）を配置している。この従来の高硬度ゴム組成では、未加硫時の粘度が高いために押出加工時の温度上昇が大きく、屢、焼けなどの問題を起こし、その後の工程におけるタイヤ成形精度を悪化させることがあった。

【0 0 0 3】

高硬度ゴムの良好な加工性および高いスコーチ耐性などを改良するために、二重結合を有するゴム（具体的には、NR、SBR、BR等）に、ガラス転移温度が -60°C より低いポリブタジエンゴムの粒子（具体的には、トルエン膨潤指数が1～50のゴムゲル）を配合する技術が提案されている（特許文献1）。そして、これを配合するとダイスウェルが低下することが開示されている。しかしながら、ポリブタジエンゴムの粒子では、本発明の目的に対しては不十分である。

【0 0 0 4】

また、本願発明の基本発明として、共同出願人になる特許文献2には、新規なトルエン膨潤指数が16～70である共役ジエン系ゴムゲル、並びに当該ゴムゲルを硫黄で架橋し得るゴムに配合して、良好な機械特性を保持したまま、優れた耐摩耗性、低発熱性を示すゴム組成物が得られることが開示されている。しかしながら、当該基本発明では、当該ゴムゲルを特定量のカーボンブラックと共に、ジエン系ゴムに配合してビードフィラーの高硬度補強層における押出成形時の流動性および寸法安定性を改良する技術を提示していない。

【0 0 0 5】

また、特許文献3には、架橋ゴム粒子を配合した良好な加工性を有し、転がり抵抗が小さく、優れた耐ウェットスキッド性および耐摩耗性等を有するゴム組成物が開示されている。しかしながら、当該発明の架橋ゴム粒子が高重合転化率で得られているため、トルエン不溶分が多く、屈曲疲労性が悪化する。

【0 0 0 6】

【特許文献1】特開2001-354807号公報

【特許文献2】特開2002-60437号公報

【特許文献3】国際公開第02/000779号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 7】

本発明では、ビード部からタイヤサイドウォールに沿って延びる高硬度補強層における高硬度補強ゴムの十分な硬度と屈曲疲労性を保ったまま、押出成形時の流動性および寸法安定性を大巾に改良した空気入りタイヤを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 8】

本発明によれば、天然ゴム30～85重量部、芳香族ビニルジエン共重合体ゴム0～65重量部、トルエン膨潤指数が16～70である共役ジエン系ゴムゲル40～5重量部およびカーボンブラック60～120重量部を配合してなるゴム組成物からなる、ビード部からタイヤサイドウォールに沿って延びる高硬度補強層を備えた空気入りタイヤが提供

される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明では、ビード部からタイヤサイドウォールに沿って延びる高硬度補強層として、所定のジエン系ゴムに、トルエン膨潤指数が16～70である共役ジエン系ゴムゲルの特定量とカーボンブラックの特定量とを組み合わせ配合すると、当該高硬度補強ゴムの十分な硬度と屈曲疲労性を保ったままで、押出成形時の流動性および寸法安定性が大巾に向上することを見出したものである。

【0010】

本発明における高硬度補強層のゴムが十分な硬度を有するためには、天然ゴム30～85重量部と芳香族ビニルジエン共重合体ゴム0～65重量部のブレンドゴムに当該共役ジエン系ゴムゲルを40～50重量部添加し、更にカーボンブラックを60～120重量部配合したゴム組成物とすることが好ましく、特に、タイヤの発熱や転がり抵抗を悪化させないためには、芳香族ビニル単量体単位を25～100重量%含む共役ジエン系ゴムゲルを使用することが好ましい。当該高硬度補強ゴムの硬度は、70～99が好ましく、更に好ましくは72～97である。硬度が70未満では補強性が不十分であり、99を超えるとゴムとしての柔軟性が失われ耐久性が悪化する。

【0011】

本発明で使用する共役ジエン系ゴムゲルとしては、トルエン膨潤指数が16～70、より好ましくは20～70の共役ジエン系ゴムゲルを配合することにより、ダイスウェルが向上し、押出時の温度上昇が抑制される。このトルエン膨潤指数が16未満では、屈曲疲労性が低下し好ましくない。トルエン膨潤指数が70を超えると加工性改良効果が不充分である。当該ゴムゲルは、架橋点を多く持った微粒子で、他のゴムとの絡み合いを持たないために押出時の流動性がよく、その結果、押出時の寸法安定性が向上する。また、これは、通常のジエン系ゴムと同一組成であるために、他のゴムと共架橋し、物性の低下が少ないという特徴を有する。

【0012】

上記本発明で使用するトルエン膨潤指数が16～70である共役ジエン系ゴムゲルは、共役ジエン単量体単位75～99重量%および芳香族ビニル単量体単位25～100重量%からなるものが好ましく用いられ、更に、共役ジエン単量体単位75～98.95重量%および芳香族ビニル単量体単位25～100重量%、多官能単量体単位0.05～1.5重量%および他のエチレン性不飽和単量体単位0～20重量%からなるものがより好ましく用いられる。

【0013】

前記共役ジエン単量体単位としては、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン等が挙げられえ。1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエンが好ましく、1,3-ブタジエンが最も好ましい。当該単量体単位が75重量%未満であると低発熱性が悪化し、99重量%を超えると押出成型性の改善が不十分である。

【0014】

前記芳香族ビニル単量体単位としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、α-メチルスチレン、α-メチル-p-メチルスチレン、o-クロルスチレン、p-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-ブロモスチレン、2-メチル-4,6-ジクロルスチレン、2,4-ジブロモスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。スチレンが好ましい。当該単量体単位が100重量%未満であると押出成型性の改善が不十分であり、25重量%を超えると低発熱性が悪化する。

【0015】

前記多官能性単量体単位としては、ゲル構造を効率よく形成するために用いられ、少な

くとも2個、好ましくは2~4個の共役ジエン単量体と共重合しうる炭素-炭素二重結合をもつ化合物が用いられる。例えば、ジイソプロペニルベンゼン、ジビニルベンゼン、トリイソプロペニルベンゼン、トリビニルベンゼンなどの多価ビニル化合物；アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、メタクリル酸アリルなどの α, β -エチレン性不飽和カルボン酸の不飽和エステル化合物；フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、トリメリット酸トリアリル等の多価カルボン酸の不飽和エステル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレートなどの多価アルコールの不飽和エステル化合物；1,2-ポリブタジエン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホン、N,N'-m-フェニルマレイミド等が挙げられる。当該多官能性単量体単位の使用は任意であるが、16~70のトルエン膨潤指数を有し、所望の機械的特性、耐摩耗性および低発熱性を発揮するゴム架橋物を得るには0.1~1.5重量%の配合が好ましい。

【0016】

前記他のエチレン性不飽和単量体単位としては、例えば、 α, β -エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体、 α, β -エチレン性不飽和二トリル単量体、 α, β -エチレン性不飽和カルボン酸単量体、 α, β -エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体、およびオレフィン単量体等が挙げられる。当該任意成分の他のエチレン性不飽和単量体単位が20重量%を超えると、機械的特性、耐摩耗性および低発熱性を併せ持つゴム架橋物が得られないので、好ましくない。

【0017】

本発明で用いる共役ジエン系ゴムゲルにおけるトルエン膨潤指数は、ゲルのトルエン膨潤時の重量と乾燥時の重量から、 $(\text{ゲルのトルエン膨潤時の重量}) / (\text{乾燥時の重量})$ として計算される。具体的には、以下のようにして測定する。即ち、共役ジエン系ゴムゲル250mgをトルエン25mL中で24時間振とうして膨潤させる。膨潤したゲルを遠心分離機により、400, 000m/sec²以上の遠心力がかかる条件で遠心分離し、膨潤したゲルを湿潤状態で秤量し、次いで70℃で恒量になるまで乾燥し、乾燥後のゲルを再秤量する。これらの秤量値から、 $(\text{湿潤状態でのゲル重量}) / (\text{乾燥後のゲル重量})$ で計算してトルエン膨潤指数を求める。

【0018】

本発明で使用する共役ジエン系ゴムゲルとしては、好ましくは、トルエン不溶分が10~80重量%未満、より好ましくは20~70重量%である。トルエン不溶分が10重量%未満では、ゴムゲルを配合した効果が十分に発揮されないので好ましくない。トルエン不溶分が80重量%以上では混練加工性や機械的特性が低下するので好ましくない。共役ジエン系ゴムゲルにおけるトルエン不溶分は、#100メッシュカゴ(Wg)にゴムゲル0.5g(Wo)を1mm角程度に裁断して入れ、トルエン中に室温(25℃)で24時間保管し、引き上げる。次いで真空乾燥して乾燥後の重量(W)を秤量する。これらの秤量値から、トルエン不溶分 $= (W - Wg) / Wo \times 100 (\%)$ を求める。

【0019】

本発明の共役ジエン系ゴムゲルの製造方法は、特に限定されるものではなく、(1)架橋性単量体を用いて乳化重合により直接重合する、(2)乳化重合反応を高転化率、例えば、転化率90重量%程度以上まで継続することによりラテックス粒子中でゲル構造を生成させる、(3)乳化重合で製造されたゲル構造をもたないジエン系ゴムラテックス粒子を架橋作用を有する化合物で後架橋させる、(4)溶液重合で得られたゴム重合体の有機溶剤溶液を水中で乳化剤の存在下に乳化し、得られた乳化物を、有機溶剤を除去する前または除去した後に、架橋作用を有する化合物で後架橋させるなどの方法によって製造できるが、前記(1)の架橋性単位体を用いて乳化重合により直接製造する方法が好ましく、その場合、重合温度は0~60℃、好ましくは5~40℃、更に好ましくは10~30℃である。過度に温度が高いと架橋の制御が難しくなり、低いと生産性が落ちる。重合転化率は、通常10~90%で、好ましくは50~80%、更に好ましくは60~75%である。過度に低いと所定のトルエン膨潤指数をもったゴムゲルが得られず、過度に高いと架

橋が進み、所望の膨潤指数が得られないため、機械的特性が悪化するので好ましくない。

【0020】

本発明の高硬度補強層のゴム組成物には、前記所定量のトルエン膨潤指数が16～70の共役ジエン系ゴムゲルと共に60～120重量部のカーボンブラックを配合することが必要である。当該カーボンブラックとしては、窒素吸着比表面積 (N_2SA) が15～155 m^2/g 、好ましくは20～150 m^2/g で、DBP吸着量が50～150 $mL/100g$ 、好ましくは60～140 $mL/100g$ であるカーボンブラックを使用することが、タイヤビード部からサイドウォールに沿って延びる高硬度補強ゴムを得る上で好ましい。

【0021】

本発明のゴム組成物には、更に、加硫または架橋剤、加硫または架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、充填剤、軟化剤、可塑剤等のタイヤ用に配合される各種添加剤を配合することができ、これら添加剤の配合量も、本発明の目的に反しない限り、一般的な量とすることができる。

【実施例】

【0022】

以下、実施例および比較例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

【0023】

共役ジエン系ゴムゲルの製造

耐圧反応容器中に、水180重量部、乳化剤として不均一ロジン酸カリウムおよび脂肪酸ナトリウムを合計で4重量部、塩化カリウム0.1重量部、以下の表1に示す各単量体および連鎖移動剤（ターシャリドテシルメルカプタン）を仕込み、攪拌しながら内温を12℃とした後、ラジカル重合開始剤としてクメンハイドロパーオキサイド0.1重量部、ソジウム・オルムアルデヒド・スルホキシレート0.15重量部および硫酸第二鉄0.04重量部を添加して重合反応を開始した。重合転化率がおよそ50%の時に、追加連鎖移動剤を表1のとおり添加した。重合転化率が約70%になるまで12℃で反応を継続した後、ジエチルヒドキシルアミン0.1重量部を添加して重合反応を開始した。次いで、加温し、減圧下で約70℃にて水蒸気蒸留により残存単量体を回収した後、生成共重合体100重量部に対して、乳化剤で乳化した0.1重量部相当の老化防止剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製IRGANOX 1520L）を添加した。次いで、得られたラテックスを塩化ナトリウム／硫酸溶液中に加え凝固した。生成したクラムを取り出し、十分に水洗した後、50℃減圧下で乾燥し、共役ジエン系ゴムゲルを得た。

【0024】

【表1】

表1

	スチレン-ブタジエンゴムゲル-1 (重量部)	スチレン-ブタジエンゴムゲル-2 (重量部)	スチレン-ブタジエンゴムゲル-3 (重量部)	ポリブタジエンゴムゲル (重量部)
1、3-ブタジエン	85	92.7	93.4	99.7
スチレン	14.7	7	5	—
ジビニルベンゼン	0.3	0.3	1.6	0.3
連鎖移動剤	0.28	0.29	0.29	0.29
追加連鎖移動剤	0.01	0.01	0.01	0.01

【0025】

試験サンプルの作製

以下の表 2 に示す硫黄と加硫促進剤を除く配合成分を 1.7 L の密閉型バンバリーミキサーで 5 分間混練して、160℃の温度に達したときに放出したマスターバッチに硫黄と加硫促進剤を加え、8 インチのオープンロールで混練してゴム組成物を得た。このゴム組成物の一部を「ダイスウェル試験」の測定試料に供した。次いで、残余のゴム組成物を直径 3 cm、高さ 1.2 cm の円柱状金型および J I S K 6260 に記載された寸法のデマチャ屈曲試験片用金型中において 160℃で、30 分間プレス加硫して試験片を作製し、これを「J I S 硬度試験」および「クラック成長試験」に供した。

【0026】

試験方法

1) J I S 硬度試験: J I S K 6253 に準拠してタイプ A デュロメータ硬さを測定した。

2) クラック成長試験: J I S K 6260 に準拠して、デマチャ屈曲試験機を用いて繰返し屈曲による亀裂成長を測定した。ストローク 20 mm、速度 300 ± 10 rpm、屈曲回数 1 万回での亀裂成長を、比較例 1 を 100 として指数で示した。数値が大きい程、良好であることを示す。

3) ダイスウェル試験: モンサントプロセサビリティータスターを用いて、温度 100℃、 $L/D = 20:1$ 、剪断速度 100 sec^{-1} の条件下でダイスウェルを測定した (L: キャピラリーの長さ、D: キャピラリーの直径)。

【0027】

実施例 1～4 および比較例 1～4

結果を表 2 に示す。

【表 2】

表 2

	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	比較例 3	実施例 3	実施例 4	比較例 4
NR ¹⁾	70	70	55	40	67	55	55	55
SBR ²⁾	30	30	30	30	30	30	30	30
スチレン-ブタジエンゴムゲル-1 ³⁾			15	30	3	15		15
スチレン-ブタジエンゴムゲル-2 ⁴⁾							15	
スチレン-ブタジエンゴムゲル-3 ⁵⁾							70	70
ポリブタジエンゴムゲル ⁶⁾	70	55	70	70	70	70	15	15
カーボンブラック ⁷⁾	1	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤 ⁸⁾	5	5	5	5	5	5	5	5
亜鉛華 ⁹⁾	2	2	2	2	2	2	2	2
ステアリン酸 ¹⁰⁾	8	8	8	8	8	8	8	8
プロセスオイル ¹¹⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加硫促進剤 ¹²⁾	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硫黄 ¹³⁾								
JIS硬度 (タイプAデュロメータ硬さ)	75	65	75	75	75	75	75	75
クラック成長	100	200	100	100	100	100	100	92
ダイスウエル	65	55	55	52	64	56	62	52

(註)

- 1) : RSS#3
 2) : Nipol 1502 (日本ゼオン製)
 3) : 結合スチレン量: 12重量%、ジビニルベンゼン量: 0.3重量%、トルエン膨潤指数: 22、トルエン不溶分: 79重量%
 4) : 結合スチレン量: 5重量%、ジビニルベンゼン量: 0.3重量%、トルエン膨潤指数: 25、トルエン不溶分: 78重量%
 5) : 結合スチレン量: 4重量%、ジビニルベンゼン量: 1.6重量%、トルエン膨潤指数: 4、トルエン不溶分: 92重量%
 6) : ジビニルベンゼン量: 0.3重量%、トルエン膨潤指数: 23、トルエン不溶分: 78重量%
 7) : DIA-HA (三菱化学製)
 8) : SANTOFLEX 6PPD (FLEXSYS 製)
 9) : 酸化亜鉛3種 (正同化学工業製)
 10) : ビーエスチアリン酸 (日本油脂製)
 11) : デゾレックス3号 (昭和シェル石油製)
 12) : SANTOCURE NS (FLEXSYS 製)
 13) : 金華印油入微粉硫黄 (鶴見化学工業製)

【0028】

本発明によれば、高硬度補強ゴムの十分な硬度と屈曲疲労性を保ったままで、押出成形時の流動性および寸法安定性を大巾に改良していることがわかる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高硬度補強ゴムの十分な硬度を保ったままで、押出成形時の流動性および寸法安定性を改良したビード部からタイヤサイドウォールに沿って延びる高硬度補強層を提供する。

【解決手段】 天然ゴム 3 0 ～ 8 5 重量部、芳香族ビニルジエン共重合体ゴム 0 ～ 6 5 重量部、トルエン膨潤指数が 1 6 ～ 7 0 である共役ジエン系ゴムゲル 4 0 ～ 5 重量部およびカーボンブラック 6 0 ～ 1 2 0 重量部を配合してなるゴム組成物からなる、ビード部からタイヤサイドウォールに沿って延びる高硬度補強層を備えた空気入りタイヤ。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 5 4 3 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 1 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号

氏 名

横浜ゴム株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 5 4 3 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

日本ゼオン株式会社